

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

---

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY**

**As rescanning documents *will not* correct  
images, please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

PAT-NO: JP402177578A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02177578 A

TITLE: MANUFACTURE OF PIEZOELECTRIC CERAMIC

PUBN-DATE: July 10, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
HONDA, KOJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYOTA MOTOR CORP	N/A

APPL-NO: JP63332546

APPL-DATE: December 28, 1988

INT-CL (IPC): H01L041/24, C04B035/49

US-CL-CURRENT: 29/25.35

ABSTRACT:

PURPOSE: To make a piezoelectric ceramic miniaturized and lightweight and to hold down a burning temperature to be low by a method wherein a forming operation of a lead titanate zirconate layer is repeatedly executed using a solution which is prepared in such a manner that a titanium compound, a zirconium compound, and a lead compound are compounded together so as to make the composition ratio of each metal equal to that of lead titanate zirconate.

CONSTITUTION: A liquid film is formed on a substrate 2 using a solution which contains a titanium compound, a zirconium compound, and a lead compound compounded to make a composition ratio of each metal equal to that of lead titanate zirconate. Then, the liquid film is dried up and thermally treated to form a lead titanate zirconate layer 1 on the substrate 2, and this forming operation is repeated to form two or more lead titanate zirconate layers 1 in lamination on the substrate 2. As a lead titanate zirconate layer formed on a substrate through a single operation is very small in thickness, only one layer of crystal layer is formed in a thicknesswise direction and in result the whole laminated layer becomes an aggregate of crystal excellent in orientation. By this setup, a piezoelectric ceramic of this design can be burned at a low temperature, made small and lightweight, and improved in performance.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-177578

⑬ Int. Cl. 5

H 01 L 41/24  
C 04 B 35/49

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)7月10日

A

7412-4G

7342-5F

H 01 L 41/22

A

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 圧電セラミックスの製造方法

⑯ 特願 昭63-332546

⑯ 出願 昭63(1988)12月28日

⑰ 発明者 本多 康二 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

⑰ 出願人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地

⑰ 代理人 弁理士 畠 優美 外2名

## 明細書

## 1. 発明の名称

圧電セラミックスの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

チタン化合物とジルコニウム化合物と鉛化合物とを、各金属の比がチタン酸ジルコン酸鉛の組成比と同一となるように含む溶液を用いて基板上に液体薄膜を形成し、次いで乾燥し熱処理して該基板上にチタン酸ジルコン酸鉛層を形成し、更に前記操作を繰り返すことにより、該基板上に複数のチタン酸ジルコン酸鉛層を積層形成することを特徴とする圧電セラミックスの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は圧電セラミックスの製造方法に関するものである。

## 〔従来の技術〕

電圧を印加することによって歪みを生ずる圧電セラミックスは、圧電素子としてアクチュエ

ータなどに使用される。そして、圧電セラミックスの圧電特性を改良するため、その電気的特性に異方性を持たせることが行われる。すなわち、縦方向の圧電定数  $d_{31}$  を横方向の圧電定数  $d_{33}$  より遙かに大きくすることにより、変位量を増大させることができる。又、  $d_{31}$  を相対的に小さくすることにより、例えば接層タイプ又は一体焼成タイプのスタック型アクチュエータに応用した場合、各圧電セラミックス層間の剥離現象を防止できる。

圧電セラミックスの電気的特性に異方性を持たせる方法としては次の3つの方法が代表的な方法である。

(1) 単軸プレス成形による方法

(2) 針状原料を使用する方法

(3) 焼成段階で一方向の分極を行う方法

方法(1)としては、例えば特開昭60-77307号公報には、 $PbO$  及び  $TiO_2$  を主成分とし、更に所定量の、 $Gd$ 、 $Sm$ 、 $Nd$ 、 $Pr$  の酸化物のうちの少なくとも1種、酸化マンガン及び酸化アルミ

ニウムを含む混合粉末を円板状にプレス成形し、1200～1260℃で5時間焼成した後両面に電極を設け、更に分極処理する方法が記載されている。

又、方法②としては、基材が有機高分子である複合圧電体の場合であるが例えば特開昭61-283181号公報には、有機高分子層中に、圧電特性の異なる複数種の圧電体繊維を層に垂直な方向にそれぞれ平行に配列する方法が記載されている。

更に、方法③としては、例えばチタン酸ジルコン酸鉛成形体を350～1300℃に加熱焼成しながら、前記成形体の一方向に数百V程度の電圧を印加する方法がある。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、特開昭60-77307号公報記載の方法では非常に小型のものや厚さが薄いものを製造することは困難であり、又、焼成温度も高くなる。

#### 又、特開昭61-283181号公報記載の方法

のである。

チタン化合物、ジルコニウム化合物及び鉛化合物は例えば塩類、アルコキシド、錯体などの形態であつてよい。

これらを各金属の比がチタン酸ジルコン酸鉛の組成比と同一となるように含む溶液の溶媒としては、前記各化合物の形態に応じて有機溶媒又は無機溶媒又はこれらの混合溶媒を適宜用いる。各化合物の濃度はチタン酸ジルコン酸鉛層(一層)の厚みなどに応じて定める。又、前記各化合物以外に所望により他の化合物を含んでいてよい。

基材は熱処理の際の温度に耐えられるもの例えばガラス、セラミックス、耐熱金属である。

基材上に所定厚みの液体薄膜を形成する方法としては慣用の方法例えば浸漬法、噴霧法、塗布法等を用いることができる。

液体薄膜を形成した後の乾燥及び熱処理条件は溶媒の種類や液体薄膜の厚みなどに応じて決定する。

は、圧電体繊維を別に用意し、且つ圧電体の製造時に圧電体繊維を所定方向に配列しなければならず、製造工程が煩雑となる。

更に、焼成段階で一分向の分極を行う方法も所望の分極を起すことは困難である。

本発明は上記従来技術における問題点を解決するためのものであり、その目的とするところは小型、軽量で分極が起り易し且つ焼成温度が低い圧電セラミックスを容易に得ることができるものである。

#### 〔課題を解決するための手段〕

上記課題を解決するため、本発明の圧電セラミックスの製造方法は、チタン化合物とジルコニウム化合物と鉛化合物とを、各金属の比がチタン酸ジルコン酸鉛の組成比と同一となるように含む溶液を用いて基板上に液体薄膜を形成し、次いで乾燥し熱処理して該基板上にチタン酸ジルコン酸鉛層を形成し、更に前記操作を繰り返すことにより、該基板上に複数のチタン酸ジルコン酸鉛層を積層形成することを特徴とするものである。

#### 〔作用〕

一回の操作で基板上に形成されるチタン酸ジルコン酸鉛層の厚みが非常に薄い(最大1μm)ので、熱処理において、厚みと直交する方向には種々の大きさの結晶が無秩序に成長するが、厚み方向には1層の結晶層しか形成されず、このためチタン酸ジルコン酸鉛層を基板上に複数形成した場合にも全体が配向性の良い結晶の集合体となり分極が容易となるため圧電特性が向上する。

#### 〔実施例〕

以下の実施例及び比較例において本発明を更に詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

##### 実施例1

チタンテトライソブロボキシド(TTIP)0.48モルとジルコニウムテトラブトキシド(ZTB)0.52モルとをイソブロバノール300mlに溶解して混合イソブロバノール溶液(モル比: Ti/Zr=48/52)とし、これにチタンとジルコニウム

のモル数の2倍モルのジエタノールアミン(DEA)10gを加え、室温で1~2時間攪拌して均一溶液とした。次いでこの溶液に酢酸鉛1モルを加え、完全に溶解した。耐熱ガラス板からなる基板(寸法:縦2cm、横4cm、厚み2mm)を溶液に30秒浸漬した後6cm/分の速度で引き上げた。なお、液体薄膜の厚みは引き上げ速度で決まり、速度が遅くなれば液体薄膜は厚くなる。次いで基板を室温で30分乾燥後600℃で30分間熱処理して基板上に厚み1μmのチタン酸ジルコン酸鉛層を形成した。第1図にその説明図を示す。図中、1はチタン酸ジルコン酸鉛層、2は基板である。又、第2図は第1図をA方向から見た図である。前記操作を50回繰り返して第3図に示す如く、チタン酸ジルコン酸鉛層1を50層積層形成した。次いでこれにシリコンオイル中150℃で3kv/mmの電界を印加して分極処理を行い、圧電セラミックスを得た。

## 実施例2

式(I)より実施例における面積比As及び比較例における面積比Aoを求め、下記式(II)により配向度Pを求めた。

$$P = \frac{A_s}{A_o} \quad (II)$$

結果を下記表に示す。

	配向度	電気機械結合係数		比誘電率 $\epsilon_{\text{eff}} T / \epsilon_0$
		K <sub>11</sub>	K <sub>33</sub>	
実施例1	6.18	0.38	0.72	1550
実施例2	6.25	0.41	0.69	1410
比較例	1.00	0.45	0.28	910

表より明らかに如く、実施例1及び2の圧電セラミックスは比較例の圧電セラミックスに比べて配向度が非常に向上している。その結果、絶対効果を表わす電気機械結合係数K<sub>33</sub>が非常に優れたものとなった。

## 〔発明の効果〕

上述の如く本発明の圧電セラミックスの製造方法は、チタン化合物とジルコニウム化合物と

実施例1と同様にして、基板1上にチタン酸ジルコン酸鉛層1を100層積層形成して、圧電セラミックスを得た。

## 比較例

実施例1で調製した溶液を200℃で蒸発乾固し、得た粉体を乳ばちに入れ粉碎して微粉末とした。次いでこの微粉末を単軸プレスを用いて2トン/mm<sup>2</sup>の圧力で加圧成形して、厚み100μmの薄板とした。次いでこれを1200℃で1時間焼成した。

## &lt;性能比較試験&gt;

実施例1.2及び比較例の圧電セラミックスについて、配向度、電気機械結合係数及び比誘電率を測定した。なお、配向度は次のようにして算出した。すなわち、まず鋼をターゲットとしてK<sub>33</sub>線を用い、C軸([002]軸)とa軸([200]軸)におけるピーク面積S<sub>c</sub>及びS<sub>a</sub>から下記式(I)により面積比Aを算出する。

$$A = \frac{S_c}{S_c + S_a} \quad (I)$$

鉛化合物と、各金属の比がチタン酸ジルコン酸鉛の組成比と同一となるように含む溶液を用いて基板上に液体薄膜を形成し、次いで乾燥し熱処理して該基板上にチタン酸ジルコン酸鉛層を形成し、更に前記操作を繰り返すことにより、該基板上に複数のチタン酸ジルコン酸鉛層を積層形成するため、チタン酸ジルコン酸鉛層が配向性の良い結晶層となり、分極が容易であり、又、脱分極もほとんど起らず信頼性が高い。更に、従来法に比べて低温で焼成できるため、基材などの選択範囲が広がりコンポジット化が容易であるとともに設計の自由度が増す。又、従来法に比べて薄くて電気特性が優れたチタン酸ジルコン酸鉛層を容易に得ることができるので、電子部品の小型・軽量化及び性能向上に効果がある。更に本発明の方法はどのような形状の基板上にもチタン酸ジルコン酸鉛層を形成することができるので電子部品の製造等に適用する場合の応用範囲が広い。

## 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の圧電セラミックスの製造方法において、基板上に1層のチタン酸ジルコン酸鉛層を形成した状態を示す説明図。

第2図は第1図をA方向から見た状態を示す説明図。

第3図は本発明の方法により基板上に50層のチタン酸ジルコン酸鉛層を積層形成した状態を示す説明図である。

図中、

1 - チタン酸ジルコン酸鉛層 2 - 基板

特許出願人

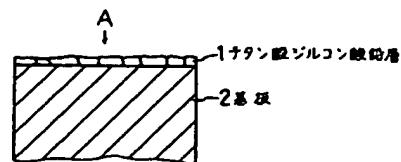
トヨタ自動車株式会社

代理人弁理士

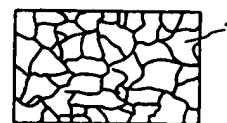
寺 優 勲

(ほか2名)

第1図



第2図



第3図

